Über die direkte Auftriebsmethode und die Dichte schmelzflüssiger Metalle, insbesondere von Eisenlegierungen bei Temperaturen bis 1600° C

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erich Widawski
aus Gleiwitz O/S.

Referent: Prof. Dr. F. Sauerwald

Korreferent: Prof. E. Diepschlag

Tag der mündlichen Prüfung: 25. März 1930

1 9 3 0

Leopold Voss in Leipzig

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 192 (1930), Heft 2

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 213

Bei unseren früheren Dichtemessungen[1]) wurde hauptsächlich eine Auftriebsmethode angewendet, die man als indirekte bezeichnen kann. Es wurde der Auftrieb der Metallmasse, die sich in einem kleinen Tiegel bekannten Volumens befand, in einer Salzschmelze mit bekannter, vorher bestimmter Dichte ermittelt. Da sich jedoch nur wenig brauchbare Salzschmelzen finden lassen, ist dadurch die Methode auf gewisse Temperaturbereiche beschränkt, wobei sie allerdings den Vorteil bietet, das Volumen des Metalles im festen und flüssigen Zustand mit gleichgroßer, erheblicher Genauigkeit bestimmen zu lassen. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen erschien es zweckmäßig, besonders für sehr hohe Temperaturen das direkte Verfahren der Auftriebsbestimmung für flüssige Metalle auszubilden, bei dem also der Auftrieb eines Senkkörpers in dem geschmolzenen Metall zu bestimmen ist. Diese Methode ist früher bereits von Pascal[2]), Day[3]), Desch und Smith[4]) versucht worden, hat aber in vielen Fällen aus Gründen, die im folgenden genannt werden, keine richtigen Resultate geliefert.

Bei unseren früheren Arbeiten hatte sich herausgestellt, daß man unbedingt bei Auftriebsmethoden die Möglichkeit haben muß, das Gefäß, welches Schmelze und Senkkörper enthält, zu evakuieren, um an demselben haftende Gasblasen, sei es, daß die Schmelze Gas abgibt

[1]) Sauerwald u. Bornemann, Allendorf, Landschütz, Wecker, Krause, Widawski, Z. Metallkunde **14** (1922), 145, 254, 457; Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 327; **149** (1925), 273; **153** (1926), 319; **155** (1926), 1; **181** (1929), 347.

[2]) Pascal, Rev. de Metallurgie **1914**, S. 469.

[3]) Day, Sosman u. Hostetter, Jahrb. d. Mineralogie, Beilagenband **40** (1916), 119.

[4]) Desch u. Smith, Journ. iron. a. steel inst. **119** (1929), 358.

oder Luft beim Eintauchen mitgerissen wird, zu entfernen. Diesem Grundsatz ist bei der Konstruktion der neuen Meßvorrichtung Rechnung getragen. Die Senkkörper müssen aus einem nichtmetallischen Stoff, der natürlich verhältnismäßig geringere Dichte aufweist, gefertigt werden, da Metalle im allgemeinen in der zu untersuchenden Schmelze löslich sind. Infolgedessen müssen die Senkkörper einen starren Stiel erhalten, damit sie eingetaucht werden können. Der Stiel muß einige Millimeter dick sein und es muß die am Stiel angreifende Oberflächenspannung bekannt sein, damit sie bei der Berechnung des Auftriebes berücksichtigt werden kann. Da wir die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Metalle selbst bestimmt haben, entstand für uns dadurch keine Behinderung.[1])

Daß das direkte Auftriebsverfahren unter Berücksichtigung dieser Grundsätze richtig arbeitet, wurde zunächst unter Verwendung von Quarzsenkkörpern durch Messung einiger schon früher bestimmter Dichten bewiesen.

Für höhere Temperaturen müssen geeignete keramische Massen für die Fabrikation von Senkkörpern gefunden werden. Ihr Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur muß bekannt sein. Da der Ausdehnungskoeffizient der als geeignet gefundenen Massen bis 1600° anderweitig nicht bestimmt ist, wurde vorläufig so verfahren, daß ihr Volumen bei diesen Temperaturen durch Bestimmung des Auftriebes in flüssigem Zinn gemessen wurde. Die Dichte des Zinns ist von Sauerwald, Bornemann u. a. von 232° bis 1300° sehr genau absolut festgestellt worden, so daß auf seine Dichte bis 1600° gut extrapoliert werden kann. Infolgedessen ist aus dem Auftrieb in Zinn das Volumen der Senkkörper ebenfalls recht genau, mit einem kleineren Fehler als 1%, bis 1600° bestimmbar.[2])

Meßvorrichtung[3])

Aus den genannten Grundsätzen heraus entstand schließlich die in Fig. 1 gezeichnete Apparatur für die direkte Auftriebsmethode zur

---

[1]) Sauerwald mit Draht, Krause u. Michalke, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 79; **162** (1927), 301; **181** (1929), 353.

[2]) Sobald direkte Ausdehnungsmessungen an den keramischen Massen vorliegen, bezüglich derer uns die Herren Eitel und Gerdien bereits in freundlicher Weise ihre Unterstützung zugesagt haben, wird es leicht möglich sein, unsere Resultate durch diese Messungen zu kontrollieren und eventuell zu korrigieren. Bei hochfeuerfestem Porzellan von Haldenwanger fanden wir praktisch dieselbe Ausdehnung wie W. Cohn (Z. techn. Phys. 1929)

[3]) Vgl. eine kurze Mitteilung hierüber in den Berichten des Weltingenieurkongresses, Tokio 1929, Nr. 202.

Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten bei sehr hohen Temperaturen. Das flüssige Metall befindet sich in einem Tiegel bei B. Der Senkkörper ist bei S gezeichnet. Er ist in einem leichten Aluminiumrahmen R eingespannt, der unten an der Querstange Q ein Gewicht G trägt. Der Querrahmen Q ist seitlich verschiebbar, um den Senkkörper leicht in senkrechte Lage bringen zu können. Der Rahmen ist

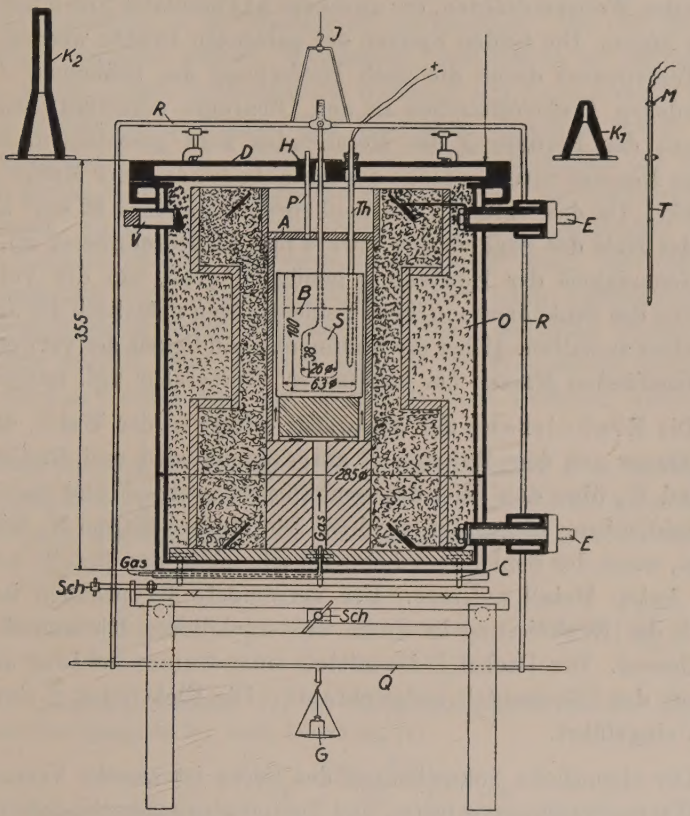

Fig. 1. Meßvorrichtung

bei I an der analytischen Wage aufgehängt. Diese Anordnung verlegt den Schwerpunkt des Systems, an dem der Auftrieb bestimmt wird, sehr tief nach unten, und infolge der unstarren Aufhängung bleibt der Senkkörper immer senkrecht hängen. Dies ist auch deshalb notwendig, weil die Öffnung im Ofenraum zur Vermeidung von Oxydation der Badoberfläche sehr eng gehalten werden muß. Das Volumen des Senkkörpers wird vor der Messung durch Bestimmung des Auftriebes in Quecksilber gemessen.

Es ist wesentlich, daß der Senkkörper bei der Messung der flüssigen Metalle in derselben Höhe eingetaucht wird, wie bei der Messung in Quecksilber, oder daß Differenzen berechnet werden können. Aus dem Grunde muß die Höhe des Metallbades bestimmt werden, was mit einer Genauigkeit von 0,5 mm mit Hilfe des elektrischen Tastapparates *T* geschehen kann. Derselbe besteht aus zwei nebeneinander laufenden Wolframdrähten, die an einem Akkumulator und einem Voltmeter liegen. Die beiden Spitzen der parallelen Drähte werden, wenn der Tastapparat durch die nach Entfernung des Stäbchens *P* freigewordenen Deckelöffnungen in den Ofenraum eingeführt wird, im Moment der Berührung des Metallbades kurz geschlossen, und in diesem Moment wird die Höhe des Metallbades an einer Marke *M* angemerkt. Da das Volumen des Senkkörpers meistens 20 cm^3 beträgt und der Hals des Senkkörpers etwa 4 mm im Durchmesser ist, so ist die Genauigkeit der Einstellung genügend groß, um die Volumenmessung des Senkkörpers in ihren Fehlergrenzen unterhalb der anderen Meßfehler zu halten. (Über die Volumenbeständigkeit der verwendeten hochfeuerfesten Massen bei konstanter Temperatur vgl. unten).

Die Evakuierung der Apparatur erfolgt in der Weise, daß der Senkkörper aus dem Rahmen *R* ausgespannt wird und Kappen wie K_1 und K_2 über den Stiel des Senkkörpers gestülpt und gegen eine Gummidichtung *H* gepreßt werden. Die längere Kappe K_2 wird benötigt, wenn der Senkkörper beim Einschmelzen der Metalle auf dem noch festen Metall aufsteht. Der verwendete Kryptolofen ist zum Zweck der Evakuierung in einem wassergekühlten Eisenmantel eingeschlossen. Der Deckel *D* ist mittels einer Gummidichtung auf den Flansch des Ofenmantels aufgeschraubt. Die Elektroden *E* sind luftdicht eingeführt.

Der eigentliche Schmelzraum des Ofens ist zwecks Vermeidung von Wärmestrahlungsverlusten und Temperaturunterschieden im flüssigen Metall nach oben hin gegen den übrigen Ofenraum durch einen hochfeuerfesten Deckel *A* abgeschlossen, und auch im übrigen gut isoliert. Zu starke Wärmeübergänge in das Kühlwasser des Mantels sind durch Einlagerung einer Schicht *O* aus Schamottekörnern zwischen Heizsäule und Ofenmantel vermieden.

Von den übrigen Einrichtungen sei noch erwähnt die Temperaturenmessung mittels des Thermoelements *Th* und die Anordnung des ganzen Ofens auf zwei senkrecht zueinander verschiebbaren Schlitten *Sch*, welche es leicht ermöglichen, den Ofen so einzustellen,

daß der Stiel des Senkkörpers nicht an die Wandungen der beiden Deckelöffnungen anstößt.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Wahl einer geeigneten Gasatmosphäre im Ofen zu schenken. Wenn nicht evakuiert ist, wird die Oxydation der Metalle dadurch verhindert, daß von unten her Gas in den Schmelzraum eingeleitet wird. Bei Metallen — wie Sn, Cu und ähnlichen — ist Wasserstoff verwendbar. Bei der Messung von Stahl scheidet jedoch Wasserstoff, wenigstens im reinen Zustand, wegen seiner entkohlenden Wirkung aus und an seiner Stelle kommt Stickstoff in Frage. Zur Reinigung desselben wurde nach Versuchen mit anderen Verfahren, denen die Adsorption des Sauerstoffes durch chemische Präparate zugrunde lag, ein Verfahren eingeschlagen, nach dem der Sauerstoffgehalt des Stickstoffes durch wenig Wasserstoff über Platinasbest verbrannt wird. Das Gemisch von Stickstoff und wenig Wasserstoff wird nach Entfernung des Wasserdampfes in entsprechenden, mit $CaCl_2$ gefüllten Vorlagen in den Ofen geleitet. Die geringen Mengen von Wasserstoff können in ihrer starken Verdünnung mit Stickstoff nicht merklich entkohlend wirken.

Nach beendeten Messungen wird der Senkkörper über das flüssige Metall gehoben und nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur sein Volumen zurückbestimmt. Die Rechnungen selbst ergeben sich wie folgt:

a) Bestimmung des kubischen Ausdehnungsfaktors $\left(\frac{V_T}{V_0}\right)$ des feuerfesten Senkkörpers

Das Senkkörpervolumen V_{sk} bei Zimmertemperatur errechnet sich aus der Auftriebswägung in Hg nach Gleichung (1)

$$V_{sk} = \left(A_{Hg} - \frac{\alpha_{Hg} \cdot D\pi}{981}\right) \cdot V_{sHg} \cdot \qquad (1)$$

Hierbei ist:

A_{Hg} = Auftrieb des Senkkörpers in Hg,
α_{Hg} = Oberflächenspannung von Hg (Dyn/cm),
D = Durchmesser des Senkkörperstieles (cm),
V_{sHg} = Spezifisches Volumen von Hg.

Für den kubischen Ausdehnungsfaktor $\left(\frac{V_T}{V_0}\right)$ des feuerfesten Senkkörpers bei der Temperatur T^0 gilt:

$$\delta^3 = \frac{V_{Sn} \cdot \left(A_{Sn} - \frac{\alpha_{Sn} \cdot D\pi}{981}\right)}{V_{sk} \pm \frac{D^2\pi \cdot U_{Sn}}{4}} = \frac{V_T}{V_0}, \qquad (2)$$

wobei einzusetzen ist für:

V_{Sn} = Spezifisches Volumen von Zinn bei der Temperatur T^0.
A_{Sn} = Auftrieb des Senkkörpers in Sn bei der Temperatur T^0.
α_{Sn} = Oberflächenspannung von Sn bei der Temperatur T^0.
U_{Sn} = Differenz der Tauchtiefe des Senkkörpers in Sn gegenüber der Tauchtiefe des Senkkörpers bei der Volumenmessung in Hg (cm).

b) Bestimmung des spezifischen Volumens von Metallen.

Das Senkkörpervolumen wird wiederum in Hg bestimmt und nach Gleichung (1) ermittelt. Für das spezifische Volumen V_s des gemessenen Metalles bei der Temperatur T^0 folgt:

$$V_s = \frac{\left(V_{s,k} \pm \frac{D^2 \pi \cdot U_x}{4}\right) \cdot \delta^3}{A_x - \frac{\alpha_x D \pi}{981}}. \qquad (3)$$

Hierbei ist:
U_x = Differenz der Tauchtiefe des Senkkörpers in Hg und dem zu messenden Metall (cm).
A_x = Auftrieb des Senkkörpers im Metall.
α_x = Oberflächenspannung des Metalls bei der Temperatur T^0 C.
Wird mit Quarzsenkkörpern gemessen, so setzt man für δ^3 den kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Quarz ein.

Meßergebnisse

Spezifisches Volumen von Zinn

Zu Beginn der eigentlichen Dichtemessungen war es notwendig, durch Messung bekannter Dichten von flüssigen Metallen unter Anwendung von Quarzsenkkörpern die Brauchbarkeit der Methode zu erproben. Hierzu wurde Zinn mit einem Reinheitsgrad von über 99% verwendet und ein Senkkörper aus durchsichtigem, geschmolzenem Quarzglas. In Fig. 2 liegen die Ergebnisse von drei Meßreihen vor, und zum Vergleich ist dort der von K. Bornemann und F. Sauerwald[1]) mit der indirekten Auftriebsmethode gefundene Ausdehnungsverlauf eingetragen. In besonders auffallender Weise machte sich hier der Einfluß von Gasblasenentwicklung bemerkbar. Für den Ent-

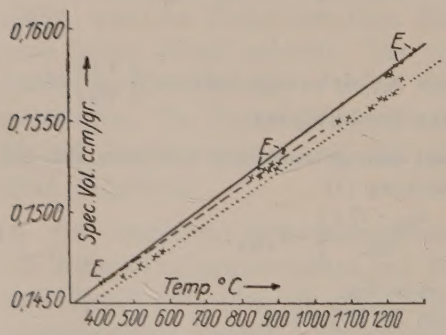

Fig. 2. Spez. Vol. von Zinn
.... Kurve nach Day
- - - Kurve nach Sauerwald
—— Kurve n. vorlieg. Unters.
• evakuiert × nicht evakuiert

[1]) Vgl. Fußnote 1 S. 1.

wurf der Ausdehnungskurve in Fig. 2 sind daher die Höchstwerte maßgebend.

Über die Ergebnisse der Messungen und ihre Übereinstimmung mit anderen Arbeiten ist folgendes zu sagen: Die Werte für das spezifische Volumen von flüssigem Zinn liegen nach den Angaben von Day und Mitarbeitern[1]) etwa 0,7% tiefer, fallen jedoch mit großer Genauigkeit auf die hier gefundene Gerade, sobald die Oberflächenspannung berücksichtigt wird. Mit den Messungen von K. Bornemann und F. Sauerwald[2]) besteht eine gute Übereinstimmung bei den tieferen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen liegen die hier gefundenen Werte etwas höher, sie stimmen jedoch mit den Angaben von Siebe und Wehle[3]) sehr gut überein, so daß für

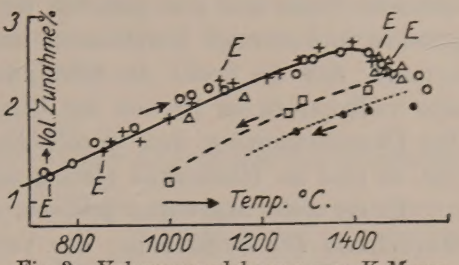

Fig. 3. Volumenausdehnung von K-Masse

$$\frac{d_{V_s}}{d\,T} = 0{,}146 \cdot 10^{-4}$$

mit größter Annäherung einzusetzen ist.

Bestimmung der Volumenausdehnung der feuerfesten Senkkörper

Die Volumenänderung eines Senkkörpermaterials der Berliner Porzellanmanufaktur (K-Masse), das sich als brauchbar erwies, in Abhängigkeit von der Temperatur, zeigt Fig. 3. Es tritt bei genügend hohen Erhitzungen eine geringe irreversible Schrumpfung ein, die bei einer Temperatur von 1520° C 0,5% beträgt. Je nach der Höhe der erreichten Temperatur über 1400° C ändert sich das Maß der Schrumpfung, wobei jedoch zu beachten ist, daß bei gleichbleibender Temperatur keine Volumenänderung zu verzeichnen ist, was durch mehrere Versuche hinreichend bestätigt wurde, und für die Brauchbarkeit der Senkkörper bei Dichtemessungen von flüssigen Metallen von grundlegender Bedeutung ist. Nach der Abkühlung des Senkkörpers auf Zimmertemperatur beträgt die Schwindung im Verhältnis zum Ausgangsvolumen das der erreichten Höchsttemperatur ent-

---

[1]) Vgl. Fußnote 3 S. 1.
[2]) Vgl. Fußnote 1 S. 1.
[3]) Siebe u. Wehle, Z. Metallkunde 1922, 334.

sprechende Schwindmaß. Hierin liegt eine willkommene Kontrolle für das später bei den Messungen von flüssigen Metallen einzusetzende Senkkörpervolumen, denn es ist die Möglichkeit geboten, die aus der Rückbestimmung des Senkkörpervolumens nach den Messungen erhaltenen Werte mit den Angaben der Ausdehnungskurven zu vergleichen und etwaige Korrekturen einzuführen. Im übrigen ist zu betonen, daß die Größe der Schwindung bei 1500° C 0,3% beträgt, also vollkommen im Bereich der Fehlergrenze der Apparatur liegt. Die Übereinstimmung drei verschiedener Meßreihen ist hinreichend gut, es sind im Höchstfalle Streuungen von $\pm$ 0,2% feststellbar.

Es sei nicht unerwähnt gelassen, daß vorliegende Methode eine Möglichkeit zur Bestimmung des Volumens von feuerfesten Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur bietet, wobei bei höchsten Temperaturen ohne besondere Schwierigkeiten zu messen ist und an die Meßgenauigkeit genügend große Ansprüche gestellt werden können.

Spezifisches Volumen von Kupfer und Kupfer–Zinnlegierungen

Die Literaturangaben betreffs der Temperaturabhängigkeit der Dichte von flüssigem Kupfer erscheinen wegen der Kürze des Meßintervalles nicht ganz sicher, so daß eine Nachprüfung geboten war.

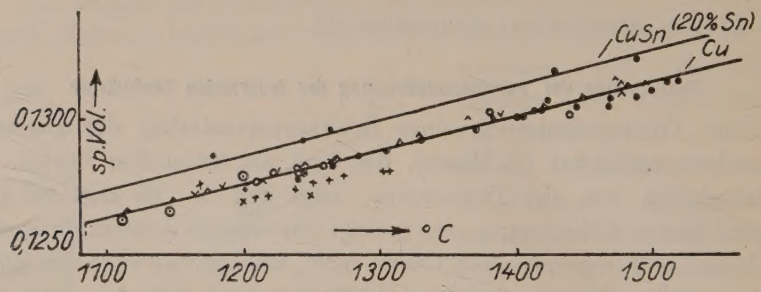

Fig. 4.

Spezifisches Volumen von Cu und Cu–Sn (20% Sn) in flüssigem Zustande

1. Messung: { ● Steigende Temperatur / ○ Fallende Temperatur } feuerfeste Senkkörper
2. Messung: { ∧ Steigende Temperatur / ∨ Fallende Temperatur } feuerfeste Senkkörper
3. Messung: { + Steigende Temperatur / × Fallende Temperatur } Quarzsenkkörper

⊙ Werte nach Bornemann und Sauerwald

Zur Messung wurde reinstes Elektrolytkupfer verwendet. Die Ergebnisse von zwei mit feuerfesten Senkkörpern und einer mit einem Quarzkörper durchgeführten Messung liegen in Fig. 4 (Zahlentafel 1)

vor. Zum Vergleich sind wieder die von K. Bornemann und F. Sauerwald[1]) mit der indirekten Auftriebsmethode ermittelten Werte in die Kurve eingetragen, deren Übereinstimmung mit den hier ermittelten Werten als sehr gut zu bezeichnen ist. Ferner ist aus Fig. 4 die gute Reproduzierbarkeit der Messungen mit feuerfesten Senkkörpern sowie die gute Übereinstimmung der Messungen mit feuerfesten und mit Quarzkörpern zu erkennen.

Tabelle 1

Spezifisches Volumen, Dichte und Schwindung von Cu und einer Cu–Sn-Legierung mit 80% Cu

	Cu		Cu–Sn-Legierung mit 80% Cu	
°C	V_s	d	V_s	d
Schmelzpunkt	0,1262	7,93	0,1298	8,02
900			0,1249	8,01
1000			0,1262	7,92
1100	0,1263	7,92	0,1274	7,85
1200	0,1276	7,84	0,1287	7,77
1300	0,1288	7,76	0,1299	7,69
1400	0,1300	7,69	0,1312	7,62
1500	0,1313	7,62	0,1325	7,54
1600	0,1326	7,53		
	$\frac{dv}{dt} = 0{,}12 \cdot 10^{-4}$		$\frac{dv}{dt} = 0{,}125 \cdot 10^{-4}$	

Die Cu-Messungen haben grundsätzlich die Brauchbarkeit der Senkkörper aus K-Masse erwiesen. Der mittlere durchschnittliche Fehler beträgt bei den höchsten Temperaturen weniger als 0,4%.

Von Bornemann und F. Sauerwald ist wegen des kurzen Meßintervalles dv_s/dt zu klein angenommen worden. Bemerkenswert ist die Feststellung daß ein Steigungskoeffizient von $0{,}12 \cdot 10^{-4}$ sehr gut in die von K. Bornemann und F. Sauerwald aufgestellten Schaulinien für die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Legierungszusammensetzung bei Cu–Sn-Legierungen einzufügen ist, wenn man zuläßt, daß dv_s/dt linear von der Zusammensetzung abhängt. — Hiernach wäre also ein Knickpunkt des Kurvenzuges für dv_s/dt beim Punkt der Zusammensetzung von Cu_3Sn nicht vorhanden und der Steigungskoeffizient von Cu–Sn-Legierungen nach der Mischungsregel errechenbar.

Zur weiteren Bestätigung dieser Feststellung wurde noch das spezifische Volumen einer Cu–Sn-Legierung mit 20% Sn ermittelt, da auch hier von Bornemann und Sauerwald ein anscheinend zu

[1]) Vgl. Fußnote 1 S. 1.

hoher Temperaturkoeffizient angegeben wurde. Die in Fig. 4 (Zahlentafel 1) vorliegenden Ergebnisse bringen eine volle Bestätigung hierfür, daß der Steigungskoeffizient bisher zu steil angenommen wurde und in der Tat nach der Mischungsregel errechenbar ist.

Spezifisches Volumen von Eisen und Stahl in flüssigem Zustande

Die untersuchten Eisensorten sind in 4 Gruppen geteilt. Gruppe I wird gebildet durch möglichst reine Fe–C-Legierungen, in Gruppe II liegen die Beimengungen etwas höher. Gruppe III hat einen erhöhten Si-Gehalt, ist aber sonst möglichst frei von Beimengungen. Gruppe IV ist gewöhnlicher Grauguß. Die genauen Zusammensetzungen finden

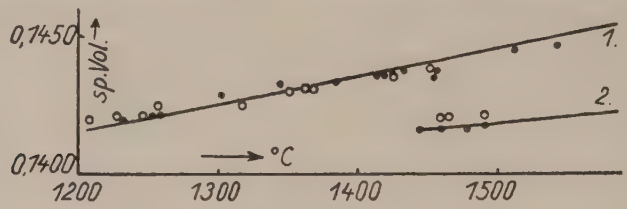

Fig. 5. Spezifisches Volumen von Eisen I:

Probe	C %	Mn %	P %	S %	Si %
Nr. 1	3,71	0,11	0,031	0,020	0,11
Nr. 2	1,3	0,25	0,034	0,040	0,04

● Steigende Temperatur ○ Fallende Temperatur

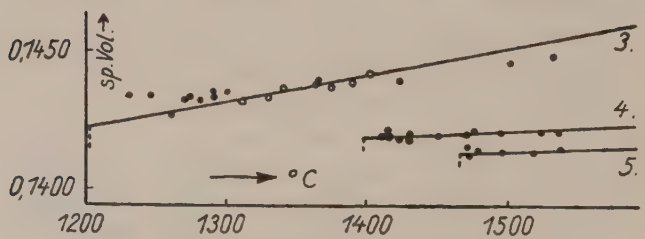

Fig. 6. Spezifisches Volumen von Eisen II:

Probe	C %	Mn %	P %	S %	Si %
Nr. 3	3,70	0,35	0,044	0,014	0,44
Nr. 4	1,80	0,30	0,032	0,020	0,44
Nr. 5	0,85	0,35	0,032	0,042	0,50

● Steigende Temperatur ○ Fallende Temperatur

sich bei den Kurven. Geringe Verschiebungen der chemischen Zusammensetzung während der Messung der Probe können auf die Genauigkeit der Meßergebnisse keinen Einfluß ausüben.

Meßergebnisse: In den Fig. 5—8 und Zahlentafel 2 finden wir die Ergebnisse sämtlicher Dichtemessungen. Die Messungen konnten

überall einwandfrei durchgeführt werden, nur bei den hochsiliciumhaltigen Eisensorten fielen das Volumen mitunter stark ab. Diese Erscheinungen, die leicht zu Fehlschlüssen hätten führen können, wurden in einer Parallelarbeit (Eisenreich) eingehend untersucht, mit dem Ergebnis, daß anscheinend das Silicium eine Reaktion mit dem Senkkörpermaterial eingeht. Während bei den siliciumarmen Sorten nur eine geringe sekundäre Auftriebsänderung feststellbar war und zum Stillstand kam, wurde der Auftrieb der höher siliciumhaltigen Eisen-

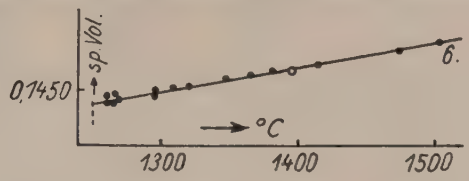

Fig. 7. Spezifisches Volumen von Eisen III:

Probe	C %	Mn %	P %	S %	Si %
Nr. 6	3,5	0,23	0,047	0,018	2,6

● Steigende Temperatur ○ Fallende Temperatur

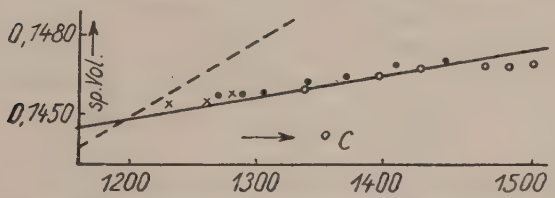

Fig. 8. Spezifisches Volumen von Grauguß:

C %	Mn %	P %	S %	Si %
3,27	0,50	0,91	0,11	2,3

× Messung mit Quarzsenkkörper
● Steigende Temperatur } Messung mit Senkkörper
○ Fallende Temperatur } aus K-Masse
– – – – Ungefähr vergleichbare Werte nach Benedicks

proben mit zunehmender Temperatur und Dauer der Haltezeit bei diesen Temperaturen fortlaufend größer. Die Rückbestimmung des Senkkörpervolumens ergab ein erheblich größeres Volumen gegenüber dem Ausgangszustand. Wurde der Senkkörper bei hohen Temperaturen (über 1400° C) bald nach der Messung des Auftriebes einer weiteren Einwirkung des Metallbades durch Herausheben aus dem Bad entzogen, so lag der errechnete Wert für das spezifische Volumen des Eisenbades genau auf der Fortsetzung der unter 1400° C ermittelten Kurve.

Die Graugußproben der Gruppe IV wurden mit feuerfesten und mit Quarzsenkkörpern gemessen, wobei eine hinreichende Übereinstimmung der Meßreihen erzielt wurde (Fig. 8).

Tabelle 2

Spezifisches Volumen von Eisen–Kohlenstofflegierungen am Schmelzpunkt und bei 1600° C

Kohlenstoff %	Liquidustemp. ° C	Spez. Volumen Liquidustemp.	Spez. Volumen bei 1600° C	Temperaturkoeffizient d_v/d_T	Spez. Gewicht beim Schmelzpunkt	Spez. Gewicht bei 1600° C
0,0	1533	0,1402[1])	0,1405[1])	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$	7,13[1])	7,12[1])
0,5	1480	0,1408[1])	0,1411[1])	$0{,}06 \cdot 10^{-4}$	7,10[1])	7,08[1])
1,0	1458	0,1412	0,1417	$0{,}06 \cdot 10^{-4}$	7,08	7,05
1,5	1422	0,1416	0,1425	$0{,}07 \cdot 10^{-4}$	7,065	7,02
2,0	1382	0,1418	0,1432	$0{,}07 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,98
2,5	1341	0,1419	0,1438	$0{,}08 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,95
3,0	1290	0,1419	0,1445	$0{,}08 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,92
3,5	1232	0,1418	0,1452	$0{,}09 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,88
4,0	1170	0,1415	0,1459	$0{,}10 \cdot 10^{-4}$	7,06	6,86
4,2	1150	0,1414	0,1462	$0{,}10 \cdot 10^{-4}$	7,07	6,84

Ein bemerkenswertes Verhalten zeigte Probe 2 während der Messungen. Bei Temperaturen über 1500° C geriet das Eisenbad in starke Bewegung, so daß Messungen des spezifischen Volumens unmöglich waren. Bei wiederholtem Über- bzw. Unterschreiten von 1500° C konnte stets der Eintritt bzw. das Abflauen der Badbewegung festgestellt werden. Für die Feststellung von Gasentwicklungen bei metallurgischen Reaktionen ist also die Apparatur mit Vorteil anzuwenden.

Vergleich und Diskussion der Ergebnisse. Ein Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit bisher veröffentlichten ähnlichen Messungen gestaltete sich wie folgt:

Beim Grauguß der Gruppe IV ist eine hinreichende Übereinstimmung mit den Arbeiten von F. Sauerwald und Mitarbeitern sowie den Arbeiten von Honda und Mitarbeitern zu verzeichnen; jedoch bestehen zwischen den Steigungen der Volumengeraden beträchtliche Unterschiede. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die dort vorhandenen Streuungen der Werte der einzelnen Meßreihen, vor allem aber auch das sehr kleine Meßintervall, eine eindeutige Bestimmung der Steigung der Ausdehnungskurve nicht zulassen.

Zimmermann und Esser[2]) finden unter Zugrundelegung des früher von uns gemessenen Wertes für Cu für das spezifische Volumen eines weißen Roheisens mit 3,92% C, 0,08% Mn, 0,13% Si unmittelbar nach beendigter Verflüssigung die Größe 0,1412 cm³/g — der hier ermittelte Wert beträgt 0,1416, — eine Übereinstimmung, die mit

[1]) Werte extrapoliert.

[2]) Zimmermann u. Esser, Arch. f. Eisenhüttenw. 2 (1928/29), 867.

Rücksicht auf die Verschiedenheit der angewandten Meßmethoden überraschend gut ist. Mit steigender Temperatur ist jedoch eine Entfernung der Werte voneinander wahrnehmbar in dem Sinne, daß die hier gemessenen Werte tiefer liegen. Dies hat, wie bereits weiter oben angedeutet, in der dortigen Annahme des früheren, zu steilen Kupfertemperaturkoeffizienten nach Bornemann und F. Sauerwald bei der Eichung der Meßvorrichtung seine Ursache. Legt man für den Kupfertemperaturkoeffizienten die in dieser Arbeit gefundenen Werte den Berechnungen zugrunde, so erhält man eine gute Übereinstimmung der Werte.

Bei niedrigen Temperaturen und hohen C-Gehalten finden Benedicks und seine Mitarbeiter[1]) gute Übereinstimmung mit den früher und hier mitgeteilten Ergebnissen. Über die anderen Resultate dieser Autoren vgl. Fig. 8 unten.

In Fig. 9 sind die Volumenisothermen für Eisen-Kohlenstofflegierungen nach den hier erzielten Ergebnissen entworfen. Nehmen wir an, daß die Isothermen nach links bis zum C-freien Eisen und nach rechts bis zum Punkte der Eisenkarbidzusammensetzung mit großer Annäherung geradlinig verlaufen, so ergibt sich für das spezifische Volumen des reinen Eisens beim Schmelzpunkt die Größe 0,1404 cm³/g, für dasjenige des Eisenkarbides die Größe 0,1480 cm³/g, ebenfalls am Schmelzpunkt. Selbstverständlich muß die Richtigkeit der Extrapolationen noch durch Messungen des spezifischen Volumens von C-armem Eisen sowie von Eisensorten mit mehr als 4,2% C erwiesen werden. Si-freie bzw. -arme Eisensorten mit geringem C-Gehalt dürften jedoch infolge der oben festgestellten Badbewegung schwer zu messen sein, ein Umstand, der hinsichtlich der entsprechenden Messungen von C. Benedicks, N. Ericsson und G. Ericson nicht ohne Bedeutung sein dürfte.

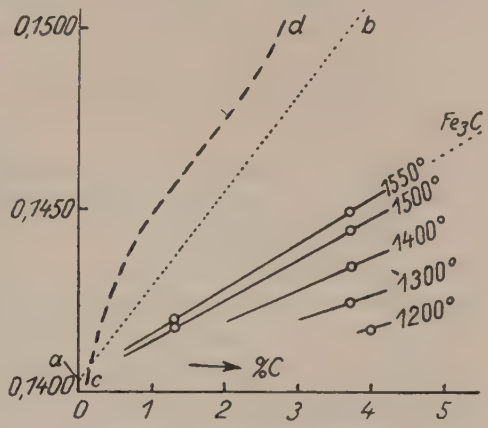

Fig. 9. Volumenisothermen von Eisen–Kohlenstofflegierungen

[1]) Benedicks, Arch. f. Eisenhüttenw. 3 (1930), 473.

D. W. Berlin[1]) gibt für das spezifische Volumen eines fast C-freien Eisens beim Schmelzpunkt die Größe 0,1352 cm^3/g an, erwähnt jedoch den störenden Einfluß von Gasentwicklungen während der Messungen und betrachtet daher seine Zahlen nur als Annäherungswerte, zumal seine Ergebnisse sehr beträchtliche Streuungen aufweisen.

Cecil H. Desch und B. S. Smith[2]) geben für ein Eisen mit 0,04 % C einen Schmelzpunktvolumen von 0,1418 cm^3/g an und kommen den hier durch Extrapolation ermittelten Werten sehr nahe. Merkwürdigerweise liegt aber nach deren Angaben das spezifische Gewicht von höhergekohlten Eisensorten tiefer als das des reinen Eisens, eine Feststellung, die mit Rücksicht auf den spezifisch leichten Kohlenstoff nicht der Wahrheit entsprechen kann, da auf jeden Fall ein höheres spezifisches Volumen gefunden werden müßte.

In Fig. 9 bedeutet die Gerade *c—d* die Volumenisotherme von Eisen–Kohlenstofflegierungen bei 1550° C nach den Messungen von C. Benedicks, N. Ericsson und G. Ericson. Man sieht, daß die Abweichungen gegenüber den hier mitgeteilten Ergebnissen sehr groß sind. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, daß bei der von den schwedischen Verfassern angewandten Methode bei hohen Temperaturen das Auftreten von Gasen und ein Versagen der Kontakte die Volumenwerte zu groß erscheinen läßt. Die Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder anderen Messung hängt mit folgender Frage von allgemeiner Bedeutung zusammen: Verbindet man das spezifische Volumen des reinen Kohlenstoffes (Graphit) mit dem des reinen Eisens durch eine Gerade, so erhält man die in Fig. 14 angedeutete Gerade *a—b*. Streng genommen müßte zur Berechnung nach der Mischungsregel das spezifische Volumen von unterkühltem, flüssigem Kohlenstoff eingesetzt werden, doch können selbst größere Unterschiede des spezifischen Volumens beider Kohlenstoffarten im Prinzip an der gegenseitigen Zuordnung der verschiedenen Kurven in Fig. 9 nichts ändern. Nach C. Benedicks, N. Ericsson und G. Ericson liegt das spezifische Volumen von Eisen–Kohlenstofflegierungen über dieser Geraden, d. h. es ist größer, als das nach der Mischungsregel aus reinem Eisen und Kohlenstoff errechnete. Nach den vorliegenden Untersuchungen dagegen erhalten wir ein kleineres spezifisches Volumen, als nach der Mischungsregel zu errechnen ist. Die allgemein angenommene Anschauung über den molekularen Aufbau flüssiger

[1]) Vgl. Fußnote 1 S. 13.
[2]) Vgl. Fußnote 4 S. 1.

Eisen–Kohlenstofflegierungen[1]) geht nun dahin, daß der Kohlenstoff an das Eisen im flüssigen Zustande in erheblicher Menge als Fe_3C angegliedert ist. Hierfür spricht vor allem der Umstand, daß graues Eisen bekanntlich unter Volumenausdehnung erstarrt, während bei weißem Eisen die Erstarrung unter Volumenkontraktion vor sich geht. Es ist zunächst wahrscheinlicher, daß Legierungen, die Fe_3C enthalten, ein kleineres spezifisches Volumen, als das nach der Mischungsregel berechnete, aufweisen, wie es auch bei Eisen–Kohlenstofflegierungen im festen Zustande der Fall ist.

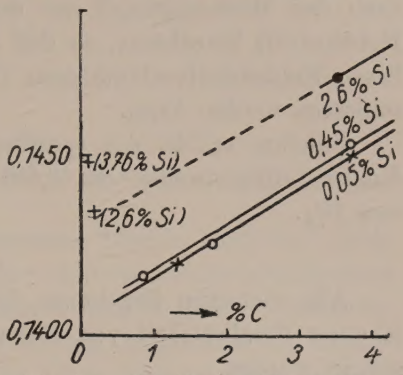

Fig. 10. Spezifisches Volumen von Eisen–Kohlenstoff–Siliciumlegierungen bei 1550° C
+ Werte nach C. Benedicks

Über den Einfluß des Siliciumgehaltes auf das spezifische Volumen von Eisen–Kohlenstofflegierungen gibt Fig. 10 einige Aufschlüsse. Zum Vergleich sind hier ebenfalls entsprechende Werte aus der Arbeit zuletzt genannter Forscher eingetragen. Man erkennt, daß die Übereinstimmung gut ist. Natürlich verlieren die Vergleichswerte mit steigender Temperatur auch hier wieder infolge der verschiedenartigen Steigungskoeffizienten zunehmend an Übereinstimmung. Man kann mit großer Annäherung annehmen, daß das spezifische Volumen von Eisen–Kohlenstofflegierungen bei 1% Siliciumzusatz um 0,0010 cm^3/g erhöht wird.

Zusammenfassung

Eine neue Meßvorrichtung zur Feststellung des spezifischen Volumens von schmelzflüssigen Metallen bei höchsten Temperaturen nach dem Prinzip der direkten Auftriebsmethode, bei der die Einwirkung von Gasen mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, wird angegeben.

Bestimmungen des spezifischen Volumens von Sn, Cu und einer Cu–Sn-Legierung mit 20% Sn erwiesen die Brauchbarkeit der Meßmethode. Der Steigungskoeffizient der Volumenkurve $d\,v_s/d\,t$ von Cu sowie Cu–Sn-Legierungen zwischen 62 und 100% Cu wurde bisher zu steil angenommen und wurde neu ermittelt.

[1]) Vgl. Fußnote 1 S. 1.

Es folgen Angaben über den Verlauf der kubischen Ausdehnung feuerfester Massen bis zu höchsten Temperaturen.

Auf Grund von Messungen des spezifischen Volumens mehrerer Eisensorten wurden Volumenisothermen schmelzflüssiger Eisen–Kohlenstofflegierungen aufgestellt. Das Volumen von Eisen–Kohlenstofflegierungen ist auf Grund vorliegender Messungen kleiner, als das nach der Mischungsregel aus den beiden Endgliedern (Eisen und Kohlenstoff) berechnete, so daß auch daraus auf die Existenz von Eisen–Kohlenstoffverbindungen (Fe_3C) im flüssigen Zustande geschlossen werden kann.

Silicium erhöht das spezifische Volumen von flüssigen Eisen–Kohlenstofflegierungen um 0,0010 cm^3/g bei einem Siliciumzusatz von 1%.

Alle wichtigen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind in einer Parallelarbeit von Herrn Eisenreich nachgeprüft und bestätigt worden.

Die Arbeit wurde in ihren praktischen Teilen in der Versuchsanstalt der „Vereinigten Oberschlesischen Hüttenwerke A.-G." Abt. Stadtwerke Gleiwitz, ausgeführt. Für die Genehmigung hierfür ist der Verfasser Herrn Generaldirektor Dr.-Ing. e. h. R. Brennecke zu größtem Dank verpflichtet.

Desgleichen erfüllt Verfasser hiermit die angenehme Pflicht, der Direktion der Stadtwerke Gleiwitz und der Leitung der Versuchsanstalt für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeiten bestens zu danken.

Meinem Lehrer und Förderer, Herrn Prof. Dr. F. Sauerwald, spreche ich hiermit für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Ratschläge bei ihrer Anfertigung meinen ergebensten Dank aus.

Lebenslauf

Der Verfasser wurde am 28. September 1900 in Paulsdorf, Kreis Hindenburg O/S. als Sohn des im Jahre 1926 verstorbenen Kaufmanns Paul Widawski geboren. Mit 10 Jahren trat er in das Gymnasium zu Zaborze O/S. ein und späterhin in das Gymnasium zu Königshütte O/S., nachdem zwischendurch im Jahre 1918 ein etwa 1jähriger Kriegsdienst geleistet wurde. Am Gymnasium zu Königshütte erhielt er das Zeugnis der Reife. Nach $^1/_2$jähriger praktischer Hüttentätigkeit wurde die Technische Hochschule Breslau im Oktober 1920 bezogen und Januar 1926 das Diplom-Hauptexamen in der Fakultät für Hüttenkunde bestanden. Im Mai 1927 erfolgte der Eintritt bei der „Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz O/S." zunächst als Ingenieurpraktikant, seit Januar 1928 als Assistent in der metallographischen Versuchsanstalt.